

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212766

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

G23C 24/04  
 B01J 19/12  
 C01G 23/04  
 C01G 25/00  
 G23C 14/08  
 G23C 14/28  
 G23C 26/00

(21)Application number : 11-210765

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL

(22)Date of filing : 26.07.1999

(72)Inventor : AKETO JUN  
TAKAGI HIDEKI

(30)Priority

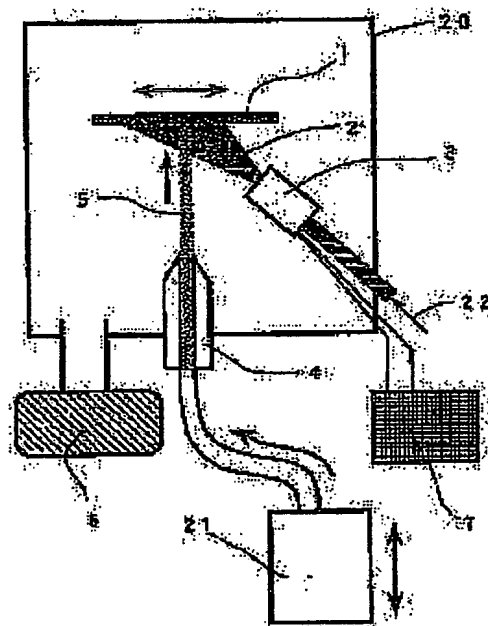
Priority number : 10208998 Priority date : 24.07.1998 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR FORMING ULTRAFINE PARTICLES INTO FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To attain tight bonding of ultrafine particles to a substrate or to one other even at a low velocity of a flow of the ultrafine particles and to form a coating by irradiating the ultrafine particles and the substrate with high-speed energy beams and removing a contaminant layer and an oxide layer due to water molecules or the like sticking to the surfaces of the ultrafine particles and the substrate or forming an amorphous state to activate the surfaces without melting or decomposing the material of the ultrafine particles.

**SOLUTION:** Prior to the collision of a flow 5 of ultrafine particles with a substrate 1 in a vacuum chamber 20, the ultrafine particles and the substrate are irradiated with high-speed high-energy beams as high-energy atoms and molecules such as ions, atoms, molecules or low temperature plasma to activate the surfaces of the ultrafine particles and the substrate without causing melting. The bonding of the ultrafine particles to the substrate or to one another is promoted and a deposit having physical properties as a dense good film and good adhesion to the substrate is formed while retaining the crystallinity of the ultrafine particles.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3256741

[Date of registration] 07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the method of forming the ultrafine particle which used the high-speed high energy beam.

[0002]

[Description of the Prior Art] Ultrafine particles, such as a metal and ceramics, are aerosol-ized by gas stirring etc. like the gas deposition method (\*\* collection Seiichiro: a metal and 1989 year 1 \*\*\*\* it indicates to p.57). Electrify a minute nozzle electrically like an electrostatic particle coating method (others [ / Ikawa ]: indicate to \*\* before the Showa energy machine society autumn convention academic lecture meeting in the 52 fiscal year, and p.191) in carrying out through acceleration, and it accelerates using an electric field gradient. There was a case where function with difficult and sufficient by injecting this and making it collide on a substrate when forming high-performance material conventionally in the membrane formation technique of the ultrafine particle which forms a firm coat and it coat-izes depending on an ultrafine particle maintaining the crystal structure could not be discovered. This is because it was making to be changed into heat energy and to make between particles or between a substrate-particle sinter into radical Motohara \*\* by the above-mentioned conventional membrane formation technique when a part of kinetic energy collided to a substrate. In order to obtain whenever [ sufficient stoving temperature / for melting association ] in the case of the oxide ingredient which has the high melting point When the ultrafine particle was accelerated to several 100 or more m/sec, the crystal structure of an ultrafine particle had the fault of a big distortion entering according to impulse force etc. at the same time it collides with a substrate, or changing a lot by being ground. Moreover, in the film formed of the above-mentioned distortion at this time, big stress occurred and problems, such as a fall of a film property and exfoliation from a substrate, were caused. Furthermore, when an ultrafine particle ingredient was a metal, the front face was difficult for obtaining the coat which has the adhesion force to enough conductivity and substrates that an oxide film etc. is easy to be formed. Moreover, when there was adhesion of the water molecule to the front face etc. also in the case of an oxide ultrafine particle ingredient, it was difficult for the bonding strength of ultrafine particles to decline and to obtain the film with a sufficient property.

[0003] On the other hand, the plasma metal spray method is learned as the technique of spraying a particle toward a substrate using plasma gas from a nozzle, and forming membranes. This is the technique of injecting and accelerating from a nozzle by the high pressure generated at the same time it heats the particle which conveyed the particle with a particle size of several micrometers or more, supplied, and was supplied by gas into the plasma jet of the elevated temperature which is made to ionize inert gas and is produced, and a high speed, making collide with a substrate, and forming membranes. Hot plasma jet is obtained by making into the hot plasma the gas near [ which generated arc discharge and was introduced ] the atmospheric pressure by impressing the high voltage between the cathode and the anode plates which were prepared in the gun head for injecting a coat material. However, the temperature of the generated plasma jet amounts to 30000 degrees C in a high place, and the particle to deposit is heated by this high-temperature plasma from [ near the melting point ] to more than it, will be in half-melting or a melting condition, and will be injected towards a substrate. Therefore, it was difficult to control the condition of the crystal structure of the particle injected from a nozzle being destroyed, and the presentation also changing from the difference of the vapor pressure of a configuration atom depending on an ingredient, being cooled when adhering on a substrate further, and recrystallizing, and the crystal structure of the deposited film had the trouble of changing from the crystal structure of the original particle a lot.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For this reason, in the former, in order to make a deposit into the crystal structure of the original ultrafine particle ingredient and to improve a property, the deposited film needed

to be again heated at the elevated temperature during deposition or after deposition, and it had become a big problem on membrane formation and micro processing of high-performance material for this heat treatment to form a detailed functional part and device components. Furthermore, when an ultrafine particle ingredient was a metal, it was difficult to obtain the coat which has the adhesion force to enough conductivity and substrates. [0005] Furthermore, in the case of the thin film formation technique by PVD and CVD which do not use an ultrafine particle, it was difficult practically that heat treatments in an elevated temperature, such as a case of an oxide-ceramics ingredient, are needed in many cases in order to pass like the growth fault from an atom and a molecule condition, and thickness obtains a coat several micrometers or more since a membrane formation rate is also lower than the membrane formation process using the above-mentioned ultrafine particle double or more figures. This invention was proposed in view of the above-mentioned conventional fault, even if an ultrafine particle style collides with a substrate with a low speed, firm junction of an ultrafine particle and a substrate realizes that purpose in the state of low temperature, and it is in offering the method of forming the ultrafine particle which forms the thin film which has the physical properties which held the crystallinity of an ultrafine particle, were precise and were excellent, and good adhesion.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In the ultrafine particle forming-membranes method make inject and deposit an ultrafine particle towards a substrate, and it was made to form membranes in order that this invention might attain the above-mentioned purpose Before the flow of the above-mentioned ultrafine particle collides with the above-mentioned substrate at least, to these ultrafine particles or a substrate, by irradiating the high energy beam of the high speed which are high energy atoms, such as ion, an atom, a molecule beam, and low-temperature plasma, and a molecule Without particle diameter fusing or disassembling the above-mentioned ultrafine particle ingredient of the metal and ceramics which are in the range of 5 micrometers from 10nm Even if it removes the contamination layer and oxide layer by the water molecule adhering to the front face of the above-mentioned ultrafine particle or a substrate etc., or is activated by making it amorphous and an ultrafine particle style collides with a substrate with a low speed An ultrafine particle, a substrate, or firm junction between ultrafine particles is realized in the state of low temperature, and the ultrafine particle forming-membranes method for having formed the thin coat which has the good adhesion to the physical properties and substrate which held the crystallinity of an ultrafine particle, were precise and were excellent is offered. Here, in this invention, a high energy beam means high energy atoms, such as ion, an atom, a molecule beam, and low-temperature plasma, and a molecule.

[0007] Moreover, this invention introduces the aerosol which an ultrafine particle and ionization gas mixed in a reduced pressure chamber. Carry out the through acceleration of the minute nozzle, or vibration distributes the above-mentioned ultrafine particle. The high energy beam of a high-speed ultrafine particle style or a high speed of a metal, the ceramics, etc. which has the particle diameter generated by making it charged electrically and accelerating using an electric field gradient after aerosol-izing in the range of 5 micrometers from 10nm is irradiated at a substrate. Melting, or the atom and molecule which constitute the front face and substrate front face of an ultrafine particle at least, without decomposing are activated for the above-mentioned ultrafine particle. The ultrafine particle forming-membranes method which forms the deposit of the shape of film which consists of the above-mentioned ultrafine particle, and the configuration of arbitration on the above-mentioned substrate is offered by realizing junction in an ultrafine particle, a substrate, or the low-temperature condition between ultrafine particles, and moving a substrate to it and coincidence relatively to the above-mentioned ultrafine particle style.

[0008] In this invention the front face of the above-mentioned ultrafine particle or a substrate Since it activates by high energy atoms, such as high-speed ion, an atom, a molecule beam, and low-temperature plasma, and a molecule being irradiated If the impact pressure of extent required for contact to the above-mentioned particle comrade or a substrate acts, the relative velocity of the perpendicular direction to the substrate of an ultrafine particle can be enough, and can be made to deposit precisely in high bond strength on a substrate by 3 m/sec - 300 m/sec in deposition of an ultrafine particle ingredient. Mechanical distortion which goes into the crystal structure of the deposited ultrafine particle ingredient by this can be reduced sharply. In the above, 3 or less m/sec is not enough as the consistency of a deposit, and by 300 or more m/sec, distortion may occur in the crystal structure of an ultrafine particle, or it may destroy.

[0009] Like for example, the gas deposition method or a low-pressure-spraying method, mixing and pressurizing an ultrafine particle and gas within a high pressure vessel, the method of injecting the substrate of the above-mentioned ultrafine particle style can be conveyed in the low voltage chamber by which evacuation was carried out using differential pressure, and can be generated by injecting this through a nozzle. what was restricted to the approach of making it inject from the above-mentioned nozzle after generating and the acceleration approach of an ultrafine particle style having mixed the above-mentioned ultrafine particle with carrier gas at

this time and distributing — it is not — the above-mentioned ultrafine particle — supersonic vibration and electromagnetism — after vibration, mechanical oscillation, etc. distribute, you may make it charged, electrostatic acceleration may be performed, and a uniform ultrafine particle style may be generated in a still larger area. Moreover, since the inside of a membrane formation chamber is theoretically made to a high vacuum (for example, 10 to 5 or more Torrs) in the case of the approach by such electric-field acceleration, the exposure of the above-mentioned high energy atom and a molecule can be performed under a high vacuum with little contamination, and the thick film of a good property can be obtained.

[0010] Moreover, the high energy beam of the above-mentioned high speed can accelerate impression and the above-mentioned ion, can take out an accelerating electrode to the thin nozzle in which the low-temperature plasma which impressed the high voltage to gas with the suitable pressure below the number Torr shut up in the suitable container like a high-speed atom beam gun, and was generated was prepared by the above-mentioned container, opening, or an electrical potential difference as an ion beam, and can irradiate the above-mentioned ultrafine particle style and a substrate. Moreover, it is also possible to stop beam divergence, and to prevent and use the fall of the activation effectiveness by electrification of a substrate or an ultrafine particle further by making it pass, neutralizing new trad IZA (charge neutralizer) electrically, and using the above-mentioned ion beam. Moreover, the same thing as the carrier gas used for generating of the above-mentioned ultrafine particle style according to the purpose may be used for the type of gas for generating a high-speed high energy beam at this time, and a different thing may be used for it. Moreover, if the gas pressure in the container which performs plasma generating becomes more than Number Torr at this time, like [ in the case of a plasma metal spray ], the discharge by electrical-potential-difference impression will turn into arc discharge, energy density will become high too much, and the above-mentioned ultrafine particle which has particle size in the range of about 5 micrometers from 10nm will fuse, decompose and evaporate.

[0011] Moreover, when the approach of generating an ultrafine particle style within a reduced pressure chamber using a nozzle is used in this invention, Use a high voltage power supply for the substrate which has conductivity, and the above-mentioned nozzle which has conductivity, and the high voltage of a direct current is impressed. Consider as the seed gas for plasma generating of this at the same time make the carrier gas which conveys an ultrafine particle convey the above-mentioned ultrafine particle, it makes it inject from the above-mentioned nozzle and it makes it generate a high-speed ultrafine particle style, and a high-speed high energy beam is formed. When the high energy atom of the above-mentioned high speed and a molecule activate a substrate and an ultrafine particle style, it is also possible to form the deposit of the shape of film which consists of an ultrafine particle, and the configuration of arbitration on the above-mentioned substrate. In order to make the plasma formed by the gas injected from the above-mentioned nozzle at this time low-temperature-ize, the inside of a reduced pressure chamber needs to exhaust below in the number Torr. When a substrate ingredient is non-conductive, the thing which activate formation, a substrate, and an ultrafine particle style for a high-speed high energy beam like the case where the above-mentioned conductive substrate is used by considering the high voltage which arranges and impresses an electrode behind a substrate ingredient as an alternating current and for which things are done is possible.

[0012] Instead of having not been what was restricted to injection from the above-mentioned nozzle, performing electrostatic acceleration, generating a uniform ultrafine particle style in a large area, and using a nozzle for an electrode, acceleration of an ultrafine particle may arrange another electrode to near through which the above-mentioned ultrafine particle style passes, may impress the high voltage like the above-mentioned approach, and may generate the low-temperature plasma. At this time, the type of gas for generating a high-speed high energy beam is supplied separately.

[0013] Moreover, this invention prepares the coil for plasma generating which impressed the high voltage between a substrate and an ultrafine particle style generation source. By preparing the high voltage power supply which impresses a RF high-voltage signal to this coil, and producing and cheating out of low-temperature plasma gas, and injecting an ultrafine particle from the above-mentioned ultrafine particle style generation source, and passing the inside of the above-mentioned low-temperature plasma gas The above-mentioned ultrafine particle is activated at least, and the ultrafine particle forming-membranes method which forms on a substrate the deposit of the shape of film which consists of the above-mentioned ultrafine particle, and the configuration of arbitration is offered. In order to make the plasma formed by the gas introduced in the above-mentioned reduced pressure chamber at this time low-temperature-ize, the inside of a reduced pressure chamber needs to exhaust even to the pressure below Number Torr. what was restricted to the approach of making it inject from the above-mentioned nozzle after generating of the ultrafine particle style used for these forming-membranes methods and the acceleration approach having mixed the above-mentioned ultrafine particle with carrier gas and distributing — it is not — the above-mentioned ultrafine particle — supersonic vibration and electromagnetism — after vibration, mechanical oscillation, etc. distribute, you may make it charged,

electrostatic acceleration may be performed, and a uniform ultrafine particle style may be generated in a large area. The type of gas for generating a high-speed high energy beam also in this case is supplied separately.

[0014] Moreover, in the above-mentioned invention, especially since the scaling can be prevented by using inert gas, such as an argon and helium, for high-speed generating of a high energy beam when for example, an ultrafine particle ingredient is a metal, it is effective.

[0015] Moreover, this invention is effective in compensating the oxygen deficiency in the oxide at the time of the ultrafine particle deposition produced when it is using for high-speed generating of a high energy beam the gas which contains the atom of oxidizing quality gas, such as air and oxygen, and a molecule at least when a deposit's is an oxide and the ultrafine particle ingredient to deposit is an oxide.

[0016] Moreover, this invention is effective in compensating the nitrogen deficit in the nitride at the time of the ultrafine particle deposition produced when it is using for high-speed generating of a high energy beam the gas which contains the atom of nitriding nature gas, such as air and nitrogen, and a molecule at least when a deposit's is a nitride and the ultrafine particle ingredient to deposit is a nitride.

[0017] In this invention, to the ultrafine particle and substrate to be used, the ion of high speeds, such as an argon, and helium, oxygen, High energy atoms, such as an atom, a molecule beam, and low-temperature plasma gas, and a molecule are irradiated or passed. In an ultrafine particle front face at least by or the thing for which the front face of a substrate is activated Without giving high kinetic energy to an ultrafine particle, association between ultrafine particle-substrates and between ultrafine particle-ultrafine particles is promoted, the precise film holding the good adhesion to a substrate and the crystallinity of an ultrafine particle is obtained, and the property of a deposit is raised.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing below. As an outline is shown in drawing 1 thru/or drawing 8 , in this invention, the front face of the ultrafine particle ingredient which is aerosol-ized and is conveyed in the state of the gaseous phase is activated, and it deposits by injecting on a substrate. And if it has the crystal structure required for a functional manifestation, the film which the need of heating high temperature does not have, either and had the desired crystal structure during film deposition or after deposition can be formed. moreover, the particle to be used — secondary condensation etc. — large particle size distribution — \*\*\*\* — even when it is, membrane formation becomes possible by the energy assistance by the high-speed high energy beam.

[0019] While drawing 1 introduces ionization gas 22 into the high energy beam gun 3 which generates the high energy beam of the high speed which shows the gestalt of operation of the 1st of this invention, and was equipped with cathode and an anode plate (not shown) in the reduced pressure chamber 20 The high voltage is impressed by the high voltage power supply 7 for high energy beam generating, and the high energy beam 2 which are high energy atoms, such as high-speed ion, an atom, a molecule beam, and low-temperature plasma, and a molecule is generated from the high energy beam gun 3. Next, the high energy beam 2 of the above-mentioned high speed generated by carrying out in this way is irradiated at these ultrafine particle style 5 and a substrate 1, before the ultrafine particle style 5 formed through the nozzle 4 from the aerosol-ized chamber 21 which is the generation source of an ultrafine particle style at least collides with a substrate 1, and the front face of an ultrafine particle and a substrate 1 is activated. Since the inside of the reduced pressure chamber 20 is exhausted with the exhaustor 6 by the pressure below Number Torr, the ultrafine particle style 5 is injected by the substrate 1 through said nozzle 4. At this time, the rate of the ultrafine particle style 5 injected from a nozzle is controlled by the opening cross-sectional area of a nozzle, or the pressure of the aerosol-ized chamber 21.

[0020] Supply of the membrane formation energy (kinetic energy) according to blasting to the substrate of an ultrafine particle ingredient the case of this approach, Ultrafine particle activation energy by the exposure of the high-speed high energy beam 2 can be supplied independently. Furthermore, since supply of the precise energy which has selectivity also spatially with it being as activating both to coincidence \*\*\*\* [ and ] is attained, [ activating only an ultrafine particle and a substrate ] It is easy to set up the optimal activation conditions and membrane formation conditions according to an ultrafine particle ingredient, maintaining the crystal structure without fusing an ultrafine particle ingredient. Moreover, since the type of gas used for membrane formation can also mix and use the thing of the class from which inert gas, an oxidizing quality, reducibility, etc. differed, it becomes independent of other conditions, and reactant membrane formation (oxidation, reduction, nitriding, chlorination, carbonization reaction, etc.) is also controllable, and can be effectively applied to the combination of the large ultrafine particle ingredient of the range, and a substrate ingredient.

[0021] furthermore, the thing restricted to the approach of making it inject from the above-mentioned nozzle after generating of the ultrafine particle style used for the forming-membranes method and the acceleration approach having mixed the above-mentioned ultrafine particle with carrier gas and distributing — it is not — the

above-mentioned ultrafine particle — supersonic vibration and electromagnetism — after vibration, mechanical oscillation, etc. distribute, it is also possible to make it charged, to perform electrostatic acceleration and to generate an ultrafine particle style. Drawing 2 is the gestalt of the operation of the 2nd using generating of the ultrafine particle style by such electric-field acceleration of this invention. the field surrounded by the dotted line in drawing 2 — electromagnetism — from the power source 14 for ultrafine particle excitation, the ultrafine particle which shows the oscillating-type ultrafine particle style generator 8, and was stored in the ultrafine particle chamber 11 vibrates, is stirred by the alternating current impressed to the ultrafine particle excitation coil 12, is further charged with the applied voltage from the high voltage power supply 13 for ultrafine particle acceleration and convergence, and is carried besides the ultrafine particle chamber 11. Next, the high energy beam 2 irradiated from the high energy beam gun 3 by which the ultrafine particle style 5 was moderately converged or diffused the high voltage impressed to the electrode 10 for electrostatic lenses, and it was accelerated towards the substrate 1 the high voltage impressed to the electrode 9 for acceleration from the high voltage power supply 13 for ultrafine particle acceleration and convergence, and ionization gas 22 was introduced is passed, and a substrate is reached. The high voltage for accelerating at this time may be impressed to a substrate 1, when a substrate ingredient is a conductor. In this case, by not using gas for conveyance of an ultrafine particle, and acceleration, but being introduced in the reduced pressure chamber 20, since it is only a type of gas for \*\*\*\* plasma generating, there is an advantage of being easy to perform acceleration control of the above-mentioned ultrafine particle and pressure control in the above-mentioned reduced pressure chamber independently. In addition, the inside of the reduced pressure chamber 20 is exhausted with the exhauster 6 like drawing 1 by the pressure below Number Torr.

[0022] Drawing 3 shows the gestalt of operation of the 3rd of this invention, forms the ultrafine particle style moderation chamber 24 which formed the high energy beam gun 3 which generates a high-speed high energy beam before the nozzle 4 which injects an ultrafine particle, and irradiates the high-speed high energy beam 2 only at ultrafine particle style 5' by which the rate of flow was slowed down by the above-mentioned ultrafine particle style moderation chamber 24. Thus, the time amount of the interaction of a high energy atom, a molecule, and an ultrafine particle can be controlled by slowing down the rate of flow of an ultrafine particle style, each ultrafine particle of the ultrafine particle style 5 is activated moderately, and a substrate 1 is made to accumulate. At this time, it becomes possible that the above-mentioned ultrafine particle style moderation chamber 24 is independent of the rate of the ultrafine particle style which has the device in which that cross section is changed if needed [ above-mentioned ], and is injected from a nozzle 4 in the time amount of the above-mentioned interaction, and to control to a precision. Moreover, before ultrafine particle style 5' reaches a substrate after this, as shown in drawing 3 , it is also possible to adjust acceleration and its rate of flow within the reduced pressure chamber 20 using an electrification electrode or an accelerating electrode 9. Moreover, the ultrafine particle style moderation chamber 24 shown in drawing 3 is having the device the cross section's being changed if needed [ above-mentioned ], preparing the electrode and coil for low-temperature plasma generating within and without the, and impressing the high voltage of an alternating current to this from the high voltage power supply 15 for low-temperature plasma generating, and can also activate the ultrafine particle style 5. By for example, the thing for which the electrode 10 for low-temperature plasma generating is formed inside the ultrafine particle style moderation chamber 24, and the high voltage is impressed to this from the high voltage power supply 15 for low-temperature plasma generating as shown in drawing 4 The low-temperature plasma 2 is made to generate in the ultrafine particle style moderation chamber 24, interaction time amount with an ultrafine particle, a high energy beam, or the low-temperature plasma can be lengthened, and an ultrafine particle can be efficiently activated because the ultrafine particle style 5 passes through the inside of this low-temperature plasma at a low speed. Moreover, as shown in drawing 5 , it is also possible to use the aerosol-ized chamber 30 for mixing an ultrafine particle and gas, distributing and generating the ultrafine particle style 5 as a moderation chamber, to form the induction coil 18 for low-temperature plasma generating in the outside, to make the low-temperature plasma 2 generate in the aerosol-ized chamber 30 by impressing the high voltage of an alternating current to this from the high voltage power supply 16 for low-temperature plasma generating, and to acquire the same effectiveness as the above. It aerosol-izes by agitating and mixing with the gas introduced into the aerosol-ized chamber 30 from the chemical cylinder 32, the low-temperature plasma 2 formed in about 18 induction coil is activated, and the ultrafine particle powder 31 into which it was put by the aerosol-ized chamber 30 forms the ultrafine particle style 5, and is supplied to a membrane formation chamber. Then, it accelerates at a required rate by the approach using drawing 1 which is the operation gestalt of this invention, and a nozzle which is indicated by 3, 6, 8, and 9, drawing 2 , the approach of electrifying and accelerating electrostatic indicated by 7 and 10, etc., and the activated ultrafine particle style 5 is sprayed on a substrate, and forms the precise film at low temperature. In the case of the approach of establishing the moderation device of the ultrafine particle style 5, and activating an ultrafine particle, as stated above, the rate of the ultrafine



particle style 5 injected from a nozzle can control an ultrafine particle and the interaction time amount of a high energy beam to a precision according to a moderation rate, is taking long interaction time amount, and becomes possible [ activating an ultrafine particle efficiently also with slight beam energy ] independently. Moreover, there is as what was generated from the high energy beam gun shown in drawing 3 is used for the high energy beam irradiated in the style of [ 5 ] an ultrafine particle, and the plasma generated by high-voltage impression of drawing 6 which is the operation gestalt of this invention, a direct current which is indicated by 7, 8, 9, and 10, or an alternating current may be used for it. [ no ]

[0023] Supply of the membrane formation energy (kinetic energy) also according [ the case of this approach ] to blasting to the substrate 1 of an ultrafine particle ingredient, Ultrafine particle activation energy by the exposure of the high-speed high energy beam 2 can be supplied independently. Furthermore, since supply of the precise energy which has selectivity also spatially with it being as activating both to coincidence \*\*\*\* [ and ] is attained, [ activating only an ultrafine particle and a substrate ] It is easy to set up the optimal activation conditions and membrane formation conditions according to an ultrafine particle ingredient, maintaining the crystal structure without fusing an ultrafine particle ingredient. Moreover, since that from which the type of gas used for membrane formation also differed can be used, it becomes independent of other conditions, and reactant membrane formation (oxidation, nitriding, chlorination, carbonization reaction, etc.) is also controllable, and can be applied effective in the ingredient of the large range.

[0024] this time — an ultrafine-particle ingredient front face — or even if the high-speed exposure of a high energy beam removes the contamination layer and the oxide layer by the water molecule adhering to that front face etc., or it activates by making it amorphous, and it does not perform hot heat treatment, and firm association is realized and it does not gather the flying speed of an ultrafine particle, a substrate front face is the soft collision with a substrate or an ultrafine particle, and it can form the precise film, without breaking the crystal structure of an ultrafine particle.

[0025] Drawing 6 is the gestalt of operation of the 4th of this invention, and the high voltage is impressed to the substrate 1 which has conductivity, and the above-mentioned nozzle 4 which has conductivity from the high voltage power supply 15 for low-temperature plasma generating. It is the approach of making generate the high-speed high energy beam 2 which faces to a substrate, and irradiating the front face of the ultrafine particle style 5 while conveying this, or a substrate 1 by plasma-izing the ionization gas which supplies ionization gas and an ultrafine particle 23 to the above-mentioned nozzle 4, and is used for conveyance of an ultrafine particle. In order to make the plasma formed by the gas injected from the above-mentioned nozzle 4 at this time low-temperature-ize, the inside of a reduced pressure chamber is exhausted below in the number Torr with an exhaustor 6, and the discharge by electrical-potential-difference impression needs to make it glow discharge. According to this approach, association becomes possible to the particle which cannot obtain kinetic energy required for deposition, and a limit of the particle size distribution of the particle ingredient to be used is also eased. This becomes very practically effective in low-cost-izing of a raw material.

[0026] Furthermore, when a substrate 1 is a non-conductive ingredient, it is possible to form a high-speed high energy beam behind a substrate 1 like the case where said conductive substrate is used by making into an alternating current and high frequency the high voltage which arranges and impresses the electrode 17 shown in drawing 6 .

[0027] Drawing 7 is the gestalt of operation of the 5th of this invention, and is set in the gestalt of operation of two of this invention of said drawing 2 . electromagnetism — to the injection location and substrate 1 of the ultrafine particle style 5 in the oscillating-type ultrafine particle style generator 8 The ionization gas installation nozzle 19 which introduces ionization gas 22 is located between the oscillating-type ultrafine particle style generator 8 and a substrate 1. while forming the electrode 17 for plasma generating to which the high voltage is impressed by the high voltage power supply 15 for low-temperature plasma generating — the above — electromagnetism — electromagnetism, while passing opening of the electrode 17 prepared in said injection location in the style of [ 5 ] the ultrafine particle from the oscillating-type ultrafine particle style generator 8 It is the approach of plasma-izing the ionization gas 22 from a nozzle 19, generating the high-speed high energy beam 2, irradiating an ultrafine particle 2 with a beam 2, and injecting this ultrafine particle style 5 to a substrate 1. According to the gestalt of this operation, since gas is not used for conveyance of an ultrafine particle, and acceleration using the ionization gas installation nozzle 19 and it is only a type of gas for plasma generating, the type of gas for generating the high-speed high energy beam 2 has the advantage of being easy to perform acceleration control of the above-mentioned ultrafine particle, and pressure control in the above-mentioned reduced pressure chamber independently.

[0028] Drawing 8 is the gestalt of operation of the 6th of this invention, and is set in the gestalt of operation of the 4th of this invention of drawing 6 . The electrode 17 with which the high voltage is impressed from the high voltage power supply 15 for low-temperature plasma generating is arranged in the shape of opposite to the



substrate 1 down side. The ionization gas and the ionization gas of an ultrafine particle 23 which are injected from a nozzle 4 are plasma-ized, it considers as the high-speed high energy beam 2, and the front face of the ultrafine particle style 5 while conveying this high energy beam 2, or a substrate 1 is irradiated. Also in this case, like the gestalt of operation of the 4th of said this invention, association becomes possible to the particle which cannot obtain kinetic energy required for deposition, and a limit of the particle size distribution of the particle ingredient to be used is also eased. This becomes very practically effective in low-cost-izing of a raw material. And it is effective even when a substrate 1 is a non-conductive ingredient.

[0029] Drawing 9 is the gestalt of operation of the 7th of this invention, and the coil 18 for plasma generating linked to the power source 16 for RF plasma generating is formed between the nozzles 4 and substrates 1 which inject ionization gas and an ultrafine particle. By making into the high-speed high energy beam 2 the ionization gas used for conveyance of an ultrafine particle by the high voltage of this coil 18, and high frequency, by passing the inside of the plasma space of this high energy beam 2, it is activated and the ultrafine particle style 5 is deposited on a substrate 1. In order to make the plasma formed by the gas injected from the above-mentioned nozzle 4 at this time low-temperature-ize, the inside of a reduced pressure chamber is exhausted below in the number Torr, and the discharge by electrical-potential-difference impression needs to make it glow discharge. Furthermore, generating of an ultrafine particle style is not what was restricted to the approach of making it inject from the above-mentioned nozzle, by performing electrostatic acceleration, generating a uniform ultrafine particle style in a large area, and passing the plasma space 2 in which the above-mentioned plasma generating coil 18 forms this, may be activated and may be deposited on a substrate 1. In this case, the seed gas for generating the plasma will be separately supplied like the gestalt of operation of drawing 7 using the ionization gas installation nozzle 19. Since gas is not used for conveyance of an ultrafine particle, and acceleration in this case, either, it is introduced in a reduced pressure chamber, and since it is only a type of gas for \*\*\*\* plasma generating, there is an advantage of being easy to perform acceleration control of the above-mentioned ultrafine particle and pressure control in the above-mentioned reduced pressure chamber independently.

[0030] the ultrafine particle generation source of the gestalt of the 3rd operation which drawing 10 is the gestalt of operation of the 8th of this invention, and was shown in drawing 3 — the above-mentioned ultrafine particle — supersonic vibration and electromagnetism — after vibration, mechanical oscillation, etc. distribute, plasma generating by RF impression is used for the exposure of a high energy beam using the technique of electrifying and performing electrostatic acceleration.

[0031] That is, from the power source 14 for ultrafine particle excitation, the ultrafine particle stored in the ultrafine particle chamber 11 vibrates, is stirred by the alternating current impressed to the ultrafine particle excitation coil 12, is further charged with the applied voltage from the high voltage power supply 13 for ultrafine particle acceleration and convergence, and is carried besides the ultrafine particle chamber 11. And the ultrafine particle style 5 is moderately diffused with the high voltage impressed to the electrode 10 for electrostatic lenses, and it turns to a substrate 1 with the high voltage impressed to the electrode 9 for acceleration from the high voltage power supply 13 for ultrafine particle acceleration and convergence, and is accelerated and injected. At this time, the coil 18 for plasma generating is arranged near the ultrafine particle style 5 which was able to be extended by the electric field by the electrode 10 for electrostatic lenses, high-frequency voltage is impressed from the high voltage power supply 16 for RF plasma generating, the atom of high energy and a molecule are irradiated in the style of [ above-mentioned / 5 ] an ultrafine particle, and the above-mentioned ultrafine particle front face is activated. Then, membranes are formed by accelerating the activated above-mentioned ultrafine particle by the electric field formed between the electrode 9 for acceleration, and the substrate 1. At this time, the seed gas for generating the plasma is separately supplied like the gestalt of operation of drawing 7 using the ionization gas installation nozzle 19. Since gas is not used for conveyance of an ultrafine particle, and acceleration in this case, either, it is introduced in a reduced pressure chamber, and since it is only a type of gas for \*\*\*\* plasma generating, there is an advantage of being easy to perform acceleration control of the above-mentioned ultrafine particle and pressure control in the above-mentioned reduced pressure chamber independently. By moreover, the thing made to change from the power source 13 for ultrafine particle acceleration and convergence to the electrical potential difference to which the electrical potential difference impressed to the electrode 10 for electrostatic lenses is impressed by the ultrafine particle chamber 11 The rate of the ultrafine particle style 5 which passes about 18 coil for plasma generating and which was diffused moderately is adjusted. The ultrafine particle style 5 and the interaction time amount of a high energy beam are controlled to a precision like drawing 3 which is the operation gestalt of this invention, and 4 and 5, and it becomes possible to activate an ultrafine particle efficiently also with slight beam energy by taking long interaction time amount. Moreover, in the ultrafine particle membrane formation shown in drawing 1 which is the operation gestalt of this invention thru/or 11, in order for an ultrafine particle not to fuse by the exposure of the

high energy beam 2, and to generate the high energy beam 2, as for the power supplied to the high energy beam gun 3, the electrode 10 for low voltage plasma generating, and the coil 18 for plasma generating from the high voltage power supply 7 for high energy beam generating, the high voltage power supply 15 for low-temperature plasma generating, and the power source 16 for high frequency plasma generating, it is desirable that it is 1kW or less.

[0032] According to these approaches, association becomes possible to the particle which cannot obtain kinetic energy required for deposition, and a limit of the particle size distribution of the particle ingredient to be used is also eased. This becomes very practically effective in low-cost-izing of a raw material. In addition, in the gestalt of operation of each drawing, the same part attaches the same sign and explanation is omitted in part.

[0033]

[Example] It carried out by the approach using the high energy atom specifically shown in drawing 1, the high-speed atom which generates a molecule, and a molecule beam gun. PZT of the perovskite structure in which the used ultrafine particle has the piezo-electric property that particle size is 0.1-5 micrometers (Pb(Zr, Ti) O<sub>3</sub>: piezoelectric material), By oxide ceramic ultrafine particles, such as a titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>: antibacterial ingredient) of the Mn-Zn ferrite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn, Zn) O: high frequency magnetic adjuster) which has Spinel structure, anatase, and rutile structure To ultrafine particle membrane formation equipment using helium gas supplied from the chemical cylinder 25 for ultrafine particle conveyance which charges 200g to the aerosol-ized chamber 21, and is shown in the configuration of drawing 11 as carrier gas Attach the high-speed atom and the molecule beam gun 3 which generate a high energy atom and a molecule in the form of drawing 1, and the oxygen supplied from the chemical cylinder 26 for ionization is made into source gas. Membranes were formed irradiating a high-speed oxygen atomic beam at the substrate temperature of a room temperature on Si substrate, a stainless steel substrate, and an alumina substrate. At this time, the substrate 1 was scanned to the nozzle 4 (opening size: 10mmx0.4mm) using X-Y-Z stage 27 according to the film configuration.

[0034] For the rate of flow of ultrafine particle gas, the degree of vacuum in the membrane formation chamber 20 is 0.2 by abandonment equipment 6 at about 50 or less m/sec. It carried out on the applied voltage of 1-2kV to the high-speed atom and molecule gun which generate a high-speed oxygen atomic beam between Torr - 2x10-4Torr(s), and 20-50mA conditions, and the film of 100-500-micrometer thickness formed at the membrane formation rate for 5-20-micrometer/. The X-ray-analysis result of the obtained film is shown in drawing 12 (a). The X-ray-analysis result of the film generated without irradiating a high-speed oxygen atomic beam is shown in drawing 12 (b) for a comparison. As shown in drawing 12 (a), the precise film with which the direction of the film which irradiated the high-speed oxygen atomic beam and generated it maintained the crystal structure as the perovskite structure of the raw material powder which shows an X-ray-analysis result to drawing 12 (c) with the same crystal structure of the deposition film by an analysis peak becoming Sharp was obtained.

[0035] moreover, AIR (desiccation compressed air) is used for the carrier gas of a PZT ultrafine particle, and it is shown in drawing 6 — as — between injection gas and substrates — several 10 — by forming membranes, impressing the about [ -100W ] high voltage and generating the air plasma, the precise film which maintained the same crystal structure as the perovskite structure of raw material powder was obtained, and it has checked that a piezo-electric property improved. In addition, in the gestalt of operation of each drawing, since the sign which is not explained is the same configuration as the same sign of other drawings, it omits concrete explanation.

[0036] moreover, when using a metal as an ultrafine particle ingredient Introduce inert gas into the ultra-fine particle generation chamber 28, and an ultra-fine particle ingredient is generated by evaporating the above-mentioned metallic material in gas. Membranes were formed by turning an ultrafine particle to a substrate 1 and injecting it from an injection nozzle 4, having used the generated ultra-fine particle as gas which conveys the above-mentioned inert gas, having sent into the reduced pressure chamber 20, and irradiating 5kV of high-speed inactive atomic beams, and 10mA from the high energy beam gun 3. nickel was used as an ultrafine particle ingredient, polyimide was used as a substrate ingredient, and when membranes were formed without heating a substrate, the firm coat of 95% or more of consistencies which does not exfoliate to 100 micrometers of thickness was able to be formed.

[0037] As mentioned above, although this invention was explained based on the gestalt of the operation indicated by the drawing, this invention can be carried out even to how, unless the configuration indicated not only to the above-mentioned gestalt of operation but to the claim is changed.

[0038]

[Effect of the Invention] As mentioned above, if the raw material powder particle has the crystal structure required for a functional manifestation even if it is high-performance material which, in short, has the need of recrystallizing at an elevated temperature according to this invention, the precise film which did not need to heat high temperature and had the desired crystal structure during film deposition or after deposition can be formed in a high speed.

[0039] Moreover, when the ultrafine particle to deposit is an oxide ingredient, by using oxygen gas for the gas source of a high energy beam of the high speed to irradiate, the oxygen deficiency based on the collision of an ultrafine particle or heating of a substrate can be filled up during deposition, and improvement in a property and a function can be aimed at.

[0040] furthermore, the particle to be used — secondary condensation etc. — large particle size distribution — \*\*\*\* — even when it is, the great outstanding effectiveness — association even of the particle which cannot obtain kinetic energy required for deposition is attained, and a limit of the particle size distribution of the particle ingredient with which use is presented is also eased — can be done so.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212766

(P2000-212766A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 24/04		C 2 3 C 24/04	
B 0 1 J 19/12		B 0 1 J 19/12	G
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	B
25/00		25/00	
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	K
審査請求 有 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-210765

(22)出願日 平成11年7月26日(1999.7.26)

(31)優先権主張番号 特願平10-208998

(32)優先日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 明渡 純

茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技術院機械技術研究所内

(72)発明者 高木 秀樹

茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技術院機械技術研究所内

(74)指定代理人 220000301

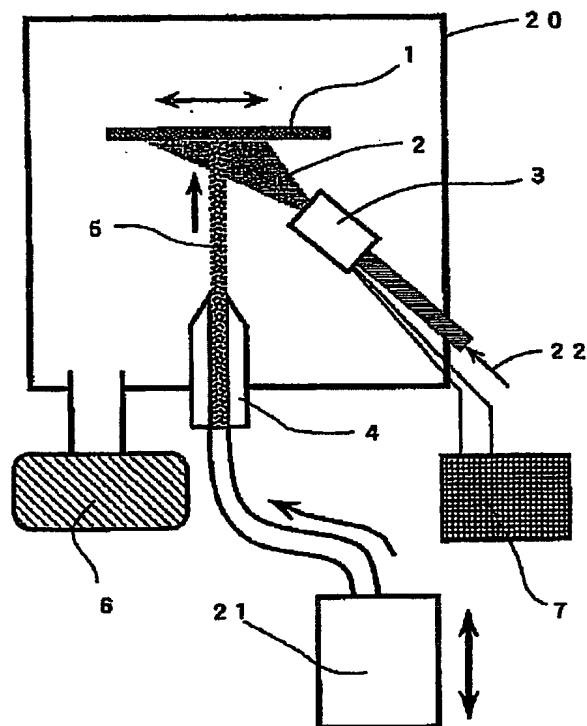
工業技術院機械技術研究所長

(54)【発明の名称】 超微粒子成膜法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 超微粒子や基板に高速のエネルギービームを照射し、超微粒子材料を溶解或は分解せずに、超微粒子や基板表面に付着した水分子等による汚染層や酸化物層を除去したり、アモルファス化することで活性化し、超微粒子流の速度が遅くても、超微粒子と基板若しくは超微粒子相互の強固な接合をもたらし、皮膜を形成する。

【解決手段】 減圧チャンバー20内において超微粒子の流れ5が基板1に衝突する以前においてこれらの超微粒子や基板に、イオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギー原子、分子である高速の高エネルギービームを照射することにより超微粒子や基板表面を溶融することなく活性化し、上記超微粒子と基板若しくは超微粒子相互の結合を促進させ、超微粒子の結晶性を保持したまま緻密で良好な膜物性と基板への良好な密着性を有する堆積物を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧チャンパー内において超微粒子材料を加速し基板に衝突させて堆積するようにした超微粒子の成膜法であって、少なくとも上記超微粒子の流れが上記基板に衝突する以前においてこれら超微粒子や基板に、イオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギー原子、分子である高速の高エネルギービームを照射することにより超微粒子や基板表面を溶解することなく活性化し、上記超微粒子と基板若しくは超微粒子相互の結合を促進させ、超微粒子の結晶性を保持したまま緻密で良好な膜物性と基板への良好な密着性を有する堆積物を形成するようにしたことを特徴とする超微粒子成膜法。

【請求項2】 減圧チャンパー内に、上記基板に対して超微粒子を噴射するための超微粒子流発生源と、上記超微粒子流発生源から噴射される超微粒子流や上記基板に対して上記高速の高エネルギービームを照射するためのビーム発生源を配置し、上記超微粒子発生源から基板に向かって発生し、噴射した超微粒子流や上記基板に上記高速の高エネルギービームを照射することにより、上記超微粒子流中の超微粒子や基板表面を活性化し、上記基板を上記超微粒子流に対して相対的に移動させることによって、上記基板上に上記超微粒子からなる膜状或いは任意の形状の堆積物を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の超微粒子成膜法。

【請求項3】 上記超微粒子流或いは上記基板近傍に設けられた二つの電極に直流或いは交流の高電圧を印加する高圧電源を設け、上記減圧チャンパー内にプラズマ発生のためのガスを導入し、上記高速の高エネルギービームを生じせしめ、上記高速の高エネルギービームが少なくとも上記超微粒子流発生源から発生する上記超微粒子を活性化することにより、基板上に上記超微粒子からなる膜状或いは任意の形状の堆積物を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の超微粒子成膜法。

【請求項4】 上記減圧チャンパー内で、上記基板と上記超微粒子流発生源との間に高電圧を印加したプラズマ発生用コイルを設け、上記減圧チャンパー内にプラズマ発生のためのガスを導入し、該コイルに高周波高電圧信号を印加するための高圧電源を設けて上記高速の高エネルギービームを生じせしめ、上記高速の高エネルギービームが少なくとも上記超微粒子流発生源から発生する上記超微粒子を活性化し、基板上に上記超微粒子からなる膜状或いは任意の形状の堆積物を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の超微粒子成膜法。

【請求項5】 上記超微粒子流は、超微粒子をガスと混合し分散した後、超微粒子噴射ノズルを通過させることにより加速するようにしたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の超微粒子成膜法。

【請求項6】 上記超微粒子流は、超微粒子を振動により分散した後、帯電させて静電的に加速するようにした

ことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の超微粒子成膜法。

【請求項7】 超微粒子の基板に対する垂直方向の相対速度は、 $3\text{m/sec} \sim 300\text{m/sec}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の超微粒子成膜法。

【請求項8】 上記超微粒子材料の粒径は、 $10\text{nm}$ から $5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の超微粒子成膜法。

【請求項9】 上記超微粒子流の速度を制御する機構を設け、少なくとも基板に超微粒子が到達する以前にイオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギービームを超微粒子に照射し、上記高エネルギービームと超微粒子との相互作用時間を制御することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の超微粒子成膜法。

【請求項10】 上記高エネルギービームを発生するために供給するエネルギーは $1\text{KW}$ 以下とすることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の超微粒子成膜法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高速の高エネルギービームを用いた超微粒子の成膜法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属、セラミックス等の超微粒子をガスデポジション法（加集誠一郎：金属、1989年1月号 p.57に記載）の様にガス攪拌などによりエアロゾル化し、微小なノズルを通し加速したり、あるいは静電微粒子コーティング法（井川 他：昭和52年度精機学会秋季大会学術講演会前刷、p.191に記載）の様に電氣的に帯電させ電場勾配を用いて加速し、これを基板上に噴射、衝突させることで、強固な皮膜を形成する超微粒子の成膜技術において、従来、機能性材料を成膜するとき、超微粒子によっては被膜化した際に、その結晶構造を維持することが困難で十分な機能を発現できない場合があった。これは、上記従来の成膜手法では、運動エネルギーの一部が基板へ衝突することにより熱エネルギーに変換されて微粒子間あるいは基板-微粒子間を焼結させることを基本原理にしていたからで、高い融点を有する酸化物材料などの場合、熔融結合に十分な加熱温度を得るために、超微粒子を数 $100\text{m/sec}$ 以上に加速すると、超微粒子の結晶構造は基板に衝突すると同時に衝撃力などにより大きな歪みが入ったり、または粉碎されることで大きく変化するという欠点があった。また、この時上記歪みにより形成された膜内に大きな応力が発生し、膜特性の低下や、基板からの剥離などの問題を招いていた。さらに、超微粒子材料が金属の場合、その表面は酸化膜などが形成されやすく十分な導電率と基板への付着力を有する皮膜を得ることは困難であった。また、酸化

物超微粒子材料の場合でも、その表面への水分子の付着等があると超微粒子同士の結合力は低下し、特性の良い膜を得ることは困難であった。

【0003】一方、微粒子をプラズマガスを用いてノズルから基板に向かって吹き付けて成膜する手法として、プラズマ溶射法が知られている。これは、不活性ガスを電離させて生じる高温、高速のプラズマジェットの中に、ガスによって粒径数 $\mu\text{m}$ 以上の微粒子を搬送、投入して供給された微粒子を加熱すると同時に発生する高い圧力でノズルから噴射、加速し基板に衝突させ成膜する手法である。高温のプラズマジェットは、皮膜素材を噴射するためのガンヘッド内に設けられた陰極と陽極の間に高電圧を印加することでアーク放電を発生し、導入した大気圧近くのガスを高温のプラズマにすることにより得られる。しかし、発生するプラズマジェットの温度は高いところでは3000℃に達し、堆積される微粒子は、この高温プラズマにより融点近傍からそれ以上まで加熱され半溶融あるいは溶融状態となり、基板に向け噴射される。従って、ノズルから噴射される微粒子の結晶構造は破壊され、材料によっては構成原子の蒸気圧の差からその組成も変化し、さらに基板上に付着するときに冷却され再結晶化する状態を制御することが困難で、堆積された膜の結晶構造は元の微粒子の結晶構造から大きく変化してしまうという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このため、従来では堆積物を元の超微粒子材料の結晶構造にして特性を向上するためには、堆積された膜を堆積中あるいは堆積後に再度高温で加熱する必要がある、この熱処理が微細な機能部品やデバイス部品を形成するための機能性材料の成膜や微細加工上の大きな問題になっていた。さらに、超微粒子材料が金属の場合には、充分な導電率と基板への付着力を有する皮膜を得ることは困難であった。

【0005】さらに、超微粒子を用いないPVD、CVDによる薄膜形成手法の場合は、原子、分子状態からの成長過程を経るため、酸化物セラミックス材料の場合など、高温での熱処理が必要になることが多く、また、成膜レートも上記超微粒子を用いた成膜過程より2桁以上低い、厚さが数 $\mu\text{m}$ 以上の皮膜を得るのは実用上困難であった。この発明は上記従来の欠点に鑑み提案されたもので、その目的は、基板に超微粒子流が低速度で衝突しても、低温状態で超微粒子と基板の強固な接合が実現し、超微粒子の結晶性を保持して緻密で優れた物性と良好な密着性を有する薄膜を形成する超微粒子の成膜法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、基板に向けて超微粒子を噴射し堆積させて成膜するようにした超微粒子成膜法において、少なくとも上記超微粒子の流れが上記基板に衝突する以前にお

てこれら超微粒子や基板に、イオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギー原子、分子である高速の高エネルギービームを照射することにより、粒子径が10nmから5 $\mu\text{m}$ の範囲にある金属及びセラミックスの上記超微粒子材料を溶融或いは分解することなく、上記超微粒子や基板の表面に付着した水分子等による汚染層や酸化物層を除去したりアモルファス化することで活性化し、超微粒子流が基板に低速度で衝突しても、低温状態で超微粒子と基板若しくは超微粒子相互の強固な接合を実現し、超微粒子の結晶性を保持して緻密で優れた物性と基板への良好な密着性を有する薄い皮膜を形成するようにした超微粒子成膜法を提供するものである。ここで、本発明において、高エネルギービームとは、イオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギー原子、分子をいう。

【0007】また本発明は、減圧チャンバー内に超微粒子とイオン化ガスとが混合したエアロゾルを導入し、微小なノズルを通し加速したり、あるいは上記超微粒子を振動により分散、エアロゾル化した後、電氣的に帯電させ電場勾配を用いて加速することによって発生させた粒子径が10nmから5 $\mu\text{m}$ の範囲にある金属、セラミックス等の高速の超微粒子流や高速の高エネルギービームを基板に照射して、上記超微粒子を溶融或いは分解することなく少なくとも超微粒子の表面や基板表面を構成する原子や分子を活性化し、超微粒子と基板若しくは超微粒子相互の低温状態での接合を実現し、それと同時に基板を上記超微粒子流に対して相対的に移動させることによって、上記基板上に上記超微粒子からなる膜状或いは任意の形状の堆積物を形成する超微粒子成膜法を提供するものである。

【0008】本発明において、上記超微粒子や基板の表面は、高速のイオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギー原子、分子が照射されることで活性化されているので、超微粒子材料の堆積において、超微粒子の基板に対する垂直方向の相対速度は、上記微粒子同志や基板との接触に必要な程度の衝撃圧が作用すれば充分で、3m/sec～300m/secで基板上に高い付着強度で緻密に堆積させることができる。これにより、堆積された超微粒子材料の結晶構造に入る機械的歪みを大幅に低減できる。上記において、3m/sec以下では堆積物の密度が充分ではないし、300m/sec以上では超微粒子の結晶構造に歪みが発生したり破壊することがある。

【0009】上記超微粒子流の基板への噴射法は、例えばガスデポジション法や減圧溶射法のように、高压容器内で超微粒子とガスを混合し、加圧しながら真空排気された低压チャンバー内に差圧を利用して搬送し、これをノズルを通して噴射することで発生することができる。この時、超微粒子流の発生と加速方法は、上記超微粒子をキャリアガスと混合し分散した後、上記ノズルから噴

射させる方法に限ったものでなく、上記超微粒子を超音波振動や電磁振動、機械的振動などにより分散した後、帯電させ静電的な加速を行い、さらに広い面積に様な超微粒子流の発生を行ってもよい。また、この様な電界加速による方法の場合、原理的に成膜チャンパー内を高真空（例えば  $10^{-5}$  Torr 以上）にできるので、上記高エネルギー原子、分子の照射を、汚染の少ない高真空下で行え、良好な特性の厚膜を得ることができる。

【0010】また、上記高速の高エネルギービームは、高速原子ビーム銃のように適当な容器内に閉じこめられた数 Torr 以下の圧力の適当なガスに高電圧を印加し発生した低温プラズマを上記容器に設けられた細いノズル或いは開口或いは加速電極から電圧を印加、上記イオンを加速してイオンビームとして取り出し、上記超微粒子流や基板に照射することができる。また、上記イオンビームをニュートライザー（電荷中和器）を通過させて電氣的に中和し利用することで、ビームの広がりを抑え、さらに基板や超微粒子の帯電による活性化効果の低下を防ぎ利用することも可能である。また、この時高速の高エネルギービームを発生させるためのガス種は、目的に応じて上記超微粒子流の発生に用いたキャリアガスと同じものを用いてもよいし、異なったものを用いてもよい。また、この時、プラズマ発生を行う容器内のガス圧が数 Torr 以上になると、プラズマ溶射の場合のように電圧印加による放電はアーク放電になりエネルギー密度が高くなりすぎ、粒径が 10 nm から 5  $\mu$ m 程度の範囲にある上記超微粒子は溶融、分解、蒸発してしまう。

【0011】また、本発明では、減圧チャンパー内でノズルを利用して超微粒子流を発生させる方法を用いた場合、導電性を有する基板と導電性を有する上記ノズルとに高圧電源を用いて直流の高電圧を印加し、超微粒子を搬送するキャリアガスに上記超微粒子を搬送させ上記ノズルから噴射させ高速の超微粒子流を発生させると同時にこれをプラズマ発生のための種ガスとし、高速の高エネルギービームを形成して、上記高速の高エネルギー原子、分子が基板および超微粒子流を活性化することにより、上記基板上に超微粒子からなる膜状或いは任意の形状の堆積物を形成することも可能である。この時、上記ノズルから噴射されるガスにより形成されるプラズマを低温化させるために、減圧チャンパー内は数 Torr 以下に排気することが必要である。基板材料が非導電性の場合、基板材料の後方に電極を配置し、印加する高電圧を交流とすることで上記導電性基板を用いる場合と同様に高速の高エネルギービームとを形成、基板および超微粒子流を活性化することすることが可能である。

【0012】超微粒子の加速は、上記ノズルからの噴射に限ったものでなく、静電的な加速を行い広い面積に様な超微粒子流の発生を行って、ノズルを電極に用いた代わりに、上記超微粒子流が通過する近傍にもう一つの

電極を配置し上記方法と同様に高電圧を印加して低温プラズマを発生させてもよい。この時、高速の高エネルギービームを発生させるためのガス種は、別途供給する。

【0013】また、本発明は、基板と超微粒子流発生源との間に高電圧を印加したプラズマ発生用コイルを設け、該コイルに高周波高電圧信号を印加する高圧電源を設けて低温プラズマガスを生じせしめ、かつ上記超微粒子流発生源から超微粒子を噴射して上記低温プラズマガス中を通過させることにより、少なくとも上記超微粒子を活性化し、基板上に上記超微粒子からなる膜状或いは任意の形状の堆積物を形成する超微粒子成膜法を提供するものである。この時、上記減圧チャンパー内に導入されたガスにより形成されるプラズマを低温化させるために、減圧チャンパー内は数 Torr 以下の圧力にまで排気することが必要である。これらの成膜法に用いる超微粒子流の発生、加速方法は、上記超微粒子をキャリアガスと混合し分散した後、上記ノズルから噴射させる方法に限ったものでなく、上記超微粒子を超音波振動や電磁振動、機械的振動などにより分散した後、帯電させ静電的な加速を行い広い面積に様な超微粒子流の発生を行ってもよい。この場合も、高速の高エネルギービームを発生させるためのガス種は、別途供給する。

【0014】また、上記発明において、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスを高速の高エネルギービームの発生に用いることで、例えば超微粒子材料が金属の場合などその表面酸化を防ぐことができるので特に有効である。

【0015】また、本発明は、堆積物が酸化物である場合には少なくとも空気や酸素などの酸化性ガスの原子、分子を含むガスを高速の高エネルギービームの発生に用いることで、堆積する超微粒子材料が酸化物である場合に生じる、超微粒子堆積時の酸化物中の酸素欠損を補う効果がある。

【0016】また、本発明は、堆積物が窒化物である場合には少なくとも空気や窒素などの窒化性ガスの原子、分子を含むガスを高速の高エネルギービームの発生に用いることで、堆積する超微粒子材料が窒化物である場合に生じる、超微粒子堆積時の窒化物中の窒素欠損を補う効果がある。

【0017】本発明では、使用する超微粒子や基板にアルゴンやヘリウム、酸素などの高速のイオン、原子、分子ビームや低温プラズマガスなどの高エネルギー原子、分子を照射あるいは通過させ、少なくとも超微粒子表面かあるいは基板の表面を活性化することで、超微粒子に高い運動エネルギーを与えることなく、超微粒子-基板間、超微粒子-超微粒子間の結合を促進させ、基板への良好な密着性と超微粒子の結晶性を保持した緻密な膜を得て堆積物の特性を向上させるものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面



に基づいて説明する。図 1 乃至図 8 に概要を示すように、本発明では、エアロゾル化され気相状態で搬送されている超微粒子材料の表面を活性化し、基板上に噴射して堆積を行なうものである。そして機能発現に必要な結晶構造をもっていれば、膜堆積中あるいは堆積後に高い温度の加熱を行う必要も無く所望の結晶構造をもった膜を形成できる。また、使用する微粒子が 2 次凝集などにより広い粒径分布をもっている場合でも、高速の高エネルギービームによるエネルギーアシストにより成膜可能となる。

【0019】図 1 は本発明の第 1 の実施の形態を示すもので、減圧チャンパー 20 内において、陰極と陽極（図示せず）を備えた高速の高エネルギービームを発生する高エネルギービーム銃 3 にイオン化ガス 22 を導入するとともに、高エネルギービーム発生用高圧電源 7 により高電圧を印加し、高速のイオン、原子、分子ビームや低温プラズマなどの高エネルギー原子、分子である高エネルギービーム 2 を高エネルギービーム銃 3 から発生する。次に、この様にして発生された上記高速の高エネルギービーム 2 を、少なくとも超微粒子流の発生源であるエアロゾル化チャンパー 21 からノズル 4 を通して形成された超微粒子流 5 が基板 1 に衝突する以前において、これら超微粒子流 5 および基板 1 に照射し、超微粒子および基板 1 の表面を活性化するものである。超微粒子流 5 は、減圧チャンパー 20 内が排気装置 6 により数 Torr 以下の圧力に排気されているために、前記ノズル 4 を通して基板 1 に噴射される。この時、ノズルから噴射される超微粒子流 5 の速度は、ノズルの開口断面積やエアロゾル化チャンパー 21 の圧力で制御する。

【0020】この方法の場合、超微粒子材料の基板への吹き付けによる成膜エネルギー（運動エネルギー）の供給と、高速の高エネルギービーム 2 の照射による超微粒子活性化エネルギーの供給が独立に行え、更に超微粒子や基板だけを活性化したり、両方を同時に活性化したりと空間的にも選択性のある精密なエネルギーの供給が可能となるため、超微粒子材料を溶解することなく、その結晶構造を維持したまま、超微粒子材料に応じた最適な活性化条件、成膜条件が設定し易い。また成膜に用いるガス種も不活性ガスだけに限らず、酸化性、還元性など異なった種類のものを混合して用いることができるので、反応性（酸化、還元、窒化、塩化、炭素化反応など）の成膜も他の条件と独立して制御可能で、広い範囲の超微粒子材料、基板材料の組み合わせに対し、有効に適用することができる。

【0021】さらに、成膜法に用いる超微粒子流の発生、加速方法は、上記超微粒子をキャリアガスと混合し分散した後、上記ノズルから噴射させる方法に限ったものでなく、上記超微粒子を超音波振動や電磁振動、機械的振動などにより分散した後、帯電させ静電的な加速を行い超微粒子流を発生することも可能である。図 2 は、

この様な電界加速による超微粒子流の発生を利用した本発明の第 2 の実施の形態である。図 2 の中で、点線で囲んだ領域が電磁振動式超微粒子流発生装置 8 を示しており、超微粒子チャンパー 11 に蓄えられた超微粒子は、超微粒子励振用電源 14 から超微粒子励振コイル 12 に印加された交流電流により振動、攪拌され、さらに超微粒子加速、収束用高圧電源 13 から印加電圧により帯電され、超微粒子チャンパー 11 の外に運ばれる。次に電界レンズ用電極 10 に印加された高電圧により超微粒子流 5 は、適度に収束或いは拡散され、超微粒子加速、収束用高圧電源 13 から加速用電極 9 に印加された高電圧により基板 1 に向けて加速され、またイオン化ガス 22 が導入された高エネルギービーム銃 3 から照射される高エネルギービーム 2 を通過して基板に到達する。この時、加速するための高電圧は、基板材料が導電体の場合は、基板 1 に印加してもよい。この場合、超微粒子の搬送、加速にガスを用いておらず減圧チャンパー 20 内に導入されるプラズマ発生用のガス種だけなので、上記超微粒子の加速制御と上記減圧チャンパー内の圧力制御を独立して行い易いという利点がある。尚、減圧チャンパー 20 内は、図 1 と同様に排気装置 6 により数 Torr 以下の圧力に排気されている。

【0022】図 3 は本発明の第 3 の実施の形態を示すもので、超微粒子を噴射するノズル 4 の手前に高速の高エネルギービームを発生する高エネルギービーム銃 3 を設けた超微粒子流減速チャンパー 24 を設け、上記超微粒子流減速チャンパー 24 で流速の減速された超微粒子流 5' のみに高速の高エネルギービーム 2 を照射する。この様に超微粒子流の流速を減速することで、高エネルギー原子、分子と超微粒子の相互作用の時間を制御することができ、超微粒子流 5 の各超微粒子を適度に活性化して基板 1 に堆積させるものである。この時、上記超微粒子流減速チャンパー 24 は、その断面積を上記必要に応じて変化させる機構を有し、上記相互作用の時間をノズル 4 から噴射される超微粒子流の速度と独立かつ精密に制御することが可能になる。また、この後、超微粒子流 5' が基板に到達する前に、図 3 に示すように、帯電電極や加速電極 9 を用いて、減圧チャンパー 20 内で加速、その流速を調整することも可能である。また、図 3 に示した超微粒子流減速チャンパー 24 は、その断面積を上記必要に応じて変化させる機構を有し、その内外に低温プラズマ発生用の電極やコイルを設け、これに低温プラズマ発生用の高圧電源 15 から交流の高電圧を印加することで、超微粒子流 5 を活性化することも可能である。例えば、図 4 に示すように、超微粒子流減速チャンパー 24 の内側に低温プラズマ発生用の電極 10 を設け、これに低温プラズマ発生用の高圧電源 15 から高電圧を印加することで、超微粒子流減速チャンパー 24 内に低温プラズマ 2 を発生せしめ、この低温プラズマ中を超微粒子流 5 が低速で通過することで、超微粒子と高エ

エネルギービームあるいは低温プラズマとの相互作用時間を長くし、超微粒子を効率よく活性化することができる。また、図5に示すように、超微粒子とガスとを混合、分散し超微粒子流5を発生するためのエアロゾル化チャンパー30を減速チャンパーとし、その外側に低温プラズマ発生用の誘導コイル18を設け、これに低温プラズマ発生用の高圧電源16から交流の高電圧を印加することでエアロゾル化チャンパー30内に低温プラズマ2を発生せしめ、上記同様の効果を得ることも可能である。エアロゾル化チャンパー30に入れられた超微粒子粉末31は、ガスボンベ32からエアロゾル化チャンパー30に導入されたガスと攪拌・混合することでエアロゾル化し、誘導コイル18近傍に形成された低温プラズマ2により活性化され、超微粒子流5を形成して、成膜チャンパーに供給される。その後、活性化された超微粒子流5は、本発明の実施形態である図1, 3, 6, 8, 9に記載されているようなノズルを使う方法や図2, 7, 10に記載されている帯電させて静電的に加速する方法などで必要な速度に加速し、基板に吹き付けられ低温で緻密な膜を形成する。以上に述べたように、超微粒子流5の減速機構を設けて超微粒子を活性化する方法の場合、ノズルから噴射される超微粒子流5の速度とは独立して、超微粒子と高エネルギービームの相互作用時間は減速速度に応じて精密に制御でき、相互作用時間を長くすることで、僅かなビームエネルギーでも効率よく超微粒子を活性化することが可能となる。また、超微粒子流5に照射する高エネルギービームは、図3に示した高エネルギービーム銃から発生したものを用いるだけでなく、本発明の実施形態である図6, 7, 8, 9, 10に記載されているような、直流あるいは交流の高電圧印加により発生したプラズマを用いてもよい。

【0023】この方法の場合も、超微粒子材料の基板1への吹き付けによる成膜エネルギー（運動エネルギー）の供給と、高速の高エネルギービーム2の照射による超微粒子活性化エネルギーの供給が独立に行え、更に超微粒子や基板だけを活性化したり、両方を同時に活性化したりと空間的にも選択性のある精密なエネルギーの供給が可能となるため、超微粒子材料を熔融することなく、その結晶構造を維持したまま、超微粒子材料に応じた最適な活性化条件、成膜条件が設定し易い。また成膜に用いるガス種も異なったものを用いることができるので、反応性（酸化、窒化、塩化、炭素化反応など）の成膜も他の条件と独立して制御可能で、広い範囲の材料に有効に適用することができる。

【0024】このとき、超微粒子材料表面かあるいは基板表面は、高速の高エネルギービームの照射により、その表面に付着した水分子等による汚染層や酸化物層を除去したりアモルファス化することで活性化され、高温の熱処理をおこなわなくても強固な結合が実現され、超微粒子の飛行速度を上げなくとも、基板あるいは超微粒子

とのソフトな衝突で、超微粒子の結晶構造を壊すことなく緻密な膜を形成することができる。

【0025】図6は本発明の第4の実施の形態であり、導電性を有する基板1と導電性を有する上記ノズル4とに低温プラズマ発生用高圧電源15から高電圧を印加し、上記ノズル4にイオン化ガスと超微粒子23とを供給して超微粒子の搬送に用いているイオン化ガスをプラズマ化することにより基板に向かう高速の高エネルギービーム2を発生させ、これを搬送中の超微粒子流5や基板1の表面に照射する方法である。この時、上記ノズル4から噴射されるガスにより形成されるプラズマを低温化させるために、減圧チャンパー内は排気装置6によって数Torr以下に排気し、電圧印加による放電は、グロー放電にすることが必要である。この方法によれば堆積に必要な運動エネルギーを得られない微粒子まで結合可能になり、使用する微粒子材料の粒径分布の制限も緩和される。このことは、実用上原材料の低コスト化に非常に有効となる。

【0026】さらに、基板1が非導電性材料の場合は、基板1の後方に図6に示す電極17を配置し、印加する高電圧を交流、高周波とすることで前記導電性基板を用いる場合と同様に高速の高エネルギービームとを形成することが可能である。

【0027】図7は本発明の第5の実施の形態であり、前記図2の本発明の2の実施の形態において、電磁振動式超微粒子流発生装置8における超微粒子流5の噴射位置と基板1とに、低温プラズマ発生用高圧電源15によって高電圧が印加されるプラズマ発生用電極17を設けるとともに上記電磁振動式超微粒子流発生装置8と基板1との間にイオン化ガス22を導入するイオン化ガス導入ノズル19を位置させ、電磁振動式超微粒子流発生装置8からの超微粒子流5に前記噴射位置に設けた電極17の開口部を通過させるとともに、ノズル19からのイオン化ガス22をプラズマ化して高速の高エネルギービーム2を発生し、ビーム2で超微粒子2を照射し、この超微粒子流5を基板1に噴射する方法である。この実施の形態によれば、高速の高エネルギービーム2を発生させるためのガス種は、イオン化ガス導入ノズル19を用いて、超微粒子の搬送、加速にガスを用いていないのでプラズマ発生用のガス種だけなので、上記超微粒子の加速制御と上記減圧チャンパー内の圧力制御を独立して行い易いという利点がある。

【0028】図8は本発明の第6の実施の形態であり、図6の本発明の第4の実施の形態において、低温プラズマ発生用高圧電源15から高電圧が印加される電極17を、基板1の下側に対向状に配置して、ノズル4から噴射するイオン化ガスと超微粒子23のイオン化ガスをプラズマ化して高速の高エネルギービーム2とし、この高エネルギービーム2を搬送中の超微粒子流5や基板1の表面に照射する。この場合も、前記本発明の第4の実施

の形態と同様に、堆積に必要な運動エネルギーを得られない微粒子まで結合可能になり、使用する微粒子材料の粒径分布の制限も緩和される。このことは、実用上原材料の低コスト化に非常に有効となる。しかも、基板1が非導電性材料の場合でも有効である。

【0029】図9は本発明の第7の実施の形態であり、イオン化ガスと超微粒子を噴射するノズル4と基板1との間に高周波プラズマ発生用電源16に接続したプラズマ発生用コイル18を設け、このコイル18の高電圧、高周波によって超微粒子の搬送に用いているイオン化ガスを高速の高エネルギービーム2とし、超微粒子流5をこの高エネルギービーム2のプラズマ空間の中を通過させることにより、活性化して基板1上に堆積する。この時、上記ノズル4から噴射されるガスにより形成されるプラズマを低温化させるために、減圧チャンパー内は数Torr以下に排気し、電圧印加による放電は、グロー放電にすることが必要である。さらに、超微粒子流の発生は、上記ノズルから噴射させる方法に限ったものでなく、静電的な加速を行い広い面積に一樣な超微粒子流の発生を行って、これを上記プラズマ発生コイル18の形成するプラズマ空間2を通過させることにより、活性化して基板1上に堆積してもよい。この場合は、図7の実施の形態と同様に、プラズマを発生させるための種ガスをイオン化ガス導入ノズル19を用いて別途供給することになる。この場合も、超微粒子の搬送、加速にガスを

用いていないので、減圧チャンパー内に導入されるプラズマ発生用のガス種だけなので、上記超微粒子の加速制御と上記減圧チャンパー内の圧力制御を独立して行い易いという利点がある。

【0030】図10は本発明の第8の実施の形態であり、図3に示された第3の実施の形態の超微粒子発生源に上記超微粒子を超音波振動や電磁振動、機械的振動などにより分散した後、帯電させ静電的な加速を行う手法を用い、高エネルギービームの照射に高周波印加によるプラズマ発生を利用したものである。

【0031】即ち、超微粒子チャンパー11に蓄えられた超微粒子は、超微粒子励振用電源14から超微粒子励振コイル12に印加された交流電流により振動、攪拌され、さらに超微粒子加速、収束用高圧電源13からの印加電圧によって帯電され、超微粒子チャンパー11の外に運ばれる。そして電界レンズ用電極10に印加される高電圧により超微粒子流5は適度に拡散され、超微粒子加速、収束用高圧電源13から加速用電極9に印加された高電圧により基板1に向けて加速、噴射される。この時、電界レンズ用電極10による電界により広げられた超微粒子流5の近傍にプラズマ発生用コイル18を配置し、高周波プラズマ発生用高圧電源16から高周波電圧を印加し、上記超微粒子流5に高エネルギーの原子、分子を照射し、上記超微粒子表面を活性化する。その後、活性化された上記超微粒子を加速用電極9と基板1の間

に形成された電界により加速して成膜を行う。この時、図7の実施の形態と同様に、プラズマを発生させるための種ガスをイオン化ガス導入ノズル19を用いて別途供給する。この場合も、超微粒子の搬送、加速にガスを

用いていないので、減圧チャンパー内に導入されるプラズマ発生用のガス種だけなので、上記超微粒子の加速制御と上記減圧チャンパー内の圧力制御を独立して行い易いという利点がある。また、超微粒子加速、収束用電源13から電界レンズ用電極10に印加する電圧を超微粒子チャンパー11に印加されている電圧に対して変化させることで、プラズマ発生用コイル18近傍を通過する適度に拡散された超微粒子流5の速度を調整し、本発明の実施形態である図3、4、5と同様に超微粒子流5と高エネルギービームの相互作用時間を精密に制御し、相互作用時間を長くすることで、僅かなビームエネルギーでも効率よく超微粒子を活性化することが可能となる。また、本発明の実施形態である図1乃至11に示された超微粒子成膜において、高エネルギービーム2の照射によって超微粒子が溶融しないためには、高エネルギービーム2を発生させるために高エネルギービーム発生用高圧電源7や低温プラズマ発生用高圧電源15、高周波プラズマ発生用電源16から高エネルギービーム銃3や低圧プラズマ発生用電極10、プラズマ発生用コイル18に供給される電力は1KW以下であることが望ましい。

【0032】これら方法によれば堆積に必要な運動エネルギーを得られない微粒子まで結合可能になり、使用する微粒子材料の粒径分布の制限も緩和される。このことは、実用上原材料の低コスト化に非常に有効となる。尚、各図の実施の形態において、同一部分は同一符号を付して、一部説明が省略されている。

#### 【0033】

【実施例】具体的には図1に示された高エネルギー原子、分子を発生する高速原子、分子ビーム銃を用いる方法でおこなった。使用した超微粒子は、粒径が0.1～5μmの圧電特性を有するペロブスカイト構造のPZT(Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>:圧電材料)、スピネル構造を有するMn-Znフェライト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn, Zn)O:高周波磁気材料)、アナターゼ、ルチル構造の二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>:抗菌材料)などの酸化物セラミック超微粒子で、200gをエアロゾル化チャンパー21にチャージし、図11の構成に示す超微粒子搬送用ガスボンベ25から供給されるHeガスをキャリアガスとして用いた超微粒子成膜装置に、高エネルギー原子、分子を発生する高速原子、分子ビーム銃3を図1の形で取り付け、イオン化用ガスボンベ26から供給される酸素をソースガスにして、Si基板やステンレス基板、アルミナ基板上に室温の基板温度で高速の酸素原子ビームを照射しながら成膜を行った。この時、膜形状に応じてX-Y-Zステージ27を用いて基板1をノズル4(開口サイズ:10mm×0.4mm)に対して走査した。

【0034】超微粒子ガスの流速は約50m/sec以下で成膜チャンパー20内の真空度は廃棄装置6により0.2 Torr $\sim$ 2 $\times$ 10 $^{-4}$  Torrの間で高速の酸素原子ビームを発生する高速原子、分子銃への印加電圧1 $\sim$ 2KV、20 $\sim$ 50mAの条件でおこない、5 $\sim$ 20 $\mu$ m/分の成膜速度で100 $\sim$ 500 $\mu$ m厚の膜が形成した。得られた膜のX線解析結果を、図12(a)に示す。比較のため、高速の酸素原子ビームを照射せずに生成した膜のX線解析結果を図12(b)に示す。図12(a)に示すように、高速の酸素原子ビームを照射して生成した膜の方が解析ピークはシャープになり、堆積膜の結晶構造は、図12(c)にX線解析結果を示す原料粉末のペロブスカイト構造と同じ結晶構造を維持した緻密な膜が得られた。

【0035】また、PZT超微粒子の搬送ガスにAIR(乾燥圧縮空気)を用い、図6に示すように噴射ガスと基板との間に数10 $\sim$ 100W程度の高電圧を印加し、空気プラズマを発生させながら成膜することにより、原料粉末のペロブスカイト構造と同じ結晶構造を維持した緻密な膜が得られ、圧電特性が向上することを確認できた。尚、各図の実施の形態において、説明していない符号は他の図の同一符号と同一の構成であるから、具体的説明を省略する。

【0036】また、超微粒子材料として金属を利用するときには、金属超微粒子生成チャンパー28に不活性ガスを導入し、ガス中で上記金属材料を蒸発させることで金属超微粒子材料を生成し、生成された金属超微粒子を、上記不活性ガスを搬送するガスとして用いて減圧チャンパー20に送り込み、高エネルギービーム銃3から高速の不活性原子ビーム5KV、10mAを照射しながら超微粒子を噴射ノズル4から基板1に向け噴射することで成膜を行った。超微粒子材料としてNiを、基板材料としてポリイミドを用いて、基板を加熱しないで成膜を行ったところ、膜厚100 $\mu$ mまで剥離しない密度95%以上の強固な皮膜を形成することができた。

【0037】以上、本発明を図面に記載された実施の形態に基づいて説明したが、本発明は上記した実施の形態だけでなく、特許請求の範囲に記載した構成を変更しない限りどのようにでも実施することができる。

【0038】

【発明の効果】以上、要するに、本発明によれば、高温で再結晶化する必要のある機能性材料であっても原料粉微粒子が機能発現に必要な結晶構造をもっていれば、膜堆積中あるいは堆積後に高い温度の加熱をおこなう必要もなく所望の結晶構造をもった緻密な膜を高速に形成できる。

【0039】また堆積する超微粒子が酸化物材料である場合、照射する高速の高エネルギービームのガスソースに酸素ガスを用いることによって、堆積中に超微粒子の衝突や基板の加熱に基づく酸素欠損を補充することがで

き、特性・機能の向上が図れる。

【0040】更に、使用する微粒子が2次凝集などにより広い粒径分布をもっている場合でも、堆積に必要な運動エネルギーを得られない微粒子までが結合可能になり、使用に供する微粒子材料の粒径分布の制限も緩和される等、多大な優れた効果を奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図4】本発明の第3の実施の形態の一部を変形した超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図5】本発明の第3の実施の形態の一部を更に変形した超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図6】本発明の第4の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図7】本発明の第5の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図8】本発明の第6の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図9】本発明の第7の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図10】本発明の第8の実施の形態における超微粒子成膜法を示す構成図である。

【図11】本発明の方法を実施するために用いた成膜装置の概略図である。

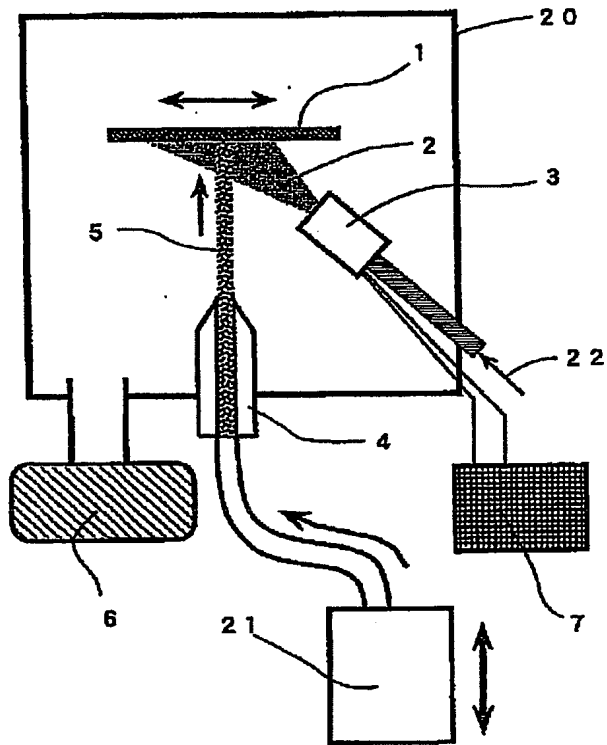
【図12】本発明の実施例におけるX線解析の結果を示す特性図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 高エネルギーの原子、分子ビーム
- 3 高エネルギービーム銃
- 4 超微粒子噴射ノズル
- 5 超微粒子流
- 5' 低速の超微粒子流
- 6 排気装置
- 7 高エネルギービーム発生用高圧電源
- 8 電磁振動式超微粒子流発生装置
- 9 加速用電極
- 10 電界レンズ用電極
- 11 超微粒子チャンパー
- 12 超微粒子励振コイル
- 13 超微粒子加速、収束用高圧電源
- 14 超微粒子励振用電源
- 15 低温プラズマ発生用高圧電源
- 16 高周波プラズマ発生用高圧電源
- 17 プラズマ発生用電極

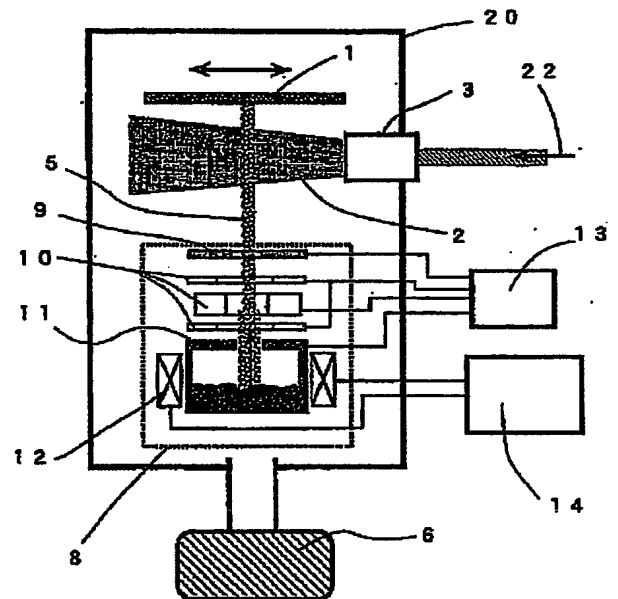
- 15  
 18 プラズマ発生用コイル  
 19 イオン化ガス導入ノズル  
 20 減圧チャンパー  
 21 エアロゾル化チャンパー  
 22 イオン化ガス  
 23 イオン化ガスと超微粒子  
 24 超微粒子流減速チャンパー

【図1】

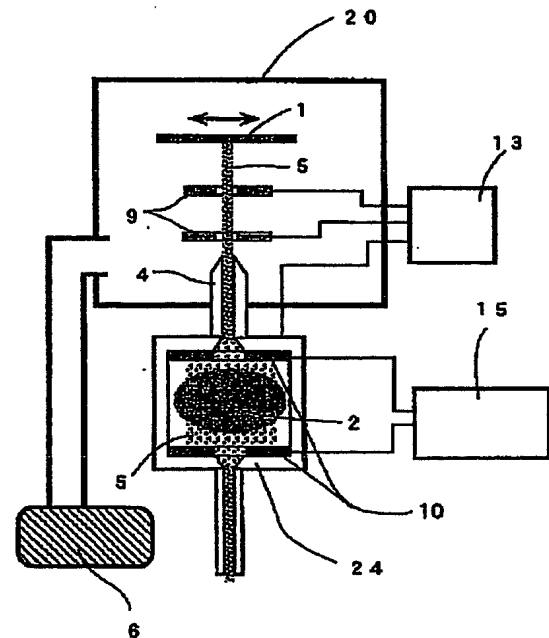


- \* 25 超微粒子搬送用ガスポンペ  
 26 イオン化用ガスポンベ  
 27 x-y-z ステージ  
 28 金属超微粒子生成チャンパー  
 30 エアロゾルチャンパー  
 31 超微粒子粉末  
 \* 32 ガスポンペ

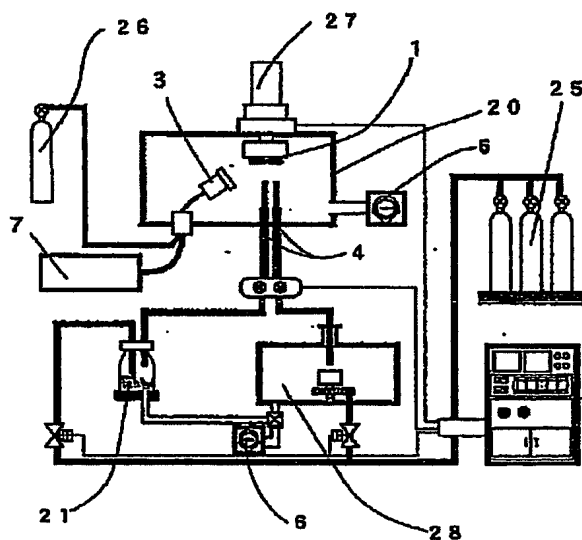
【図2】



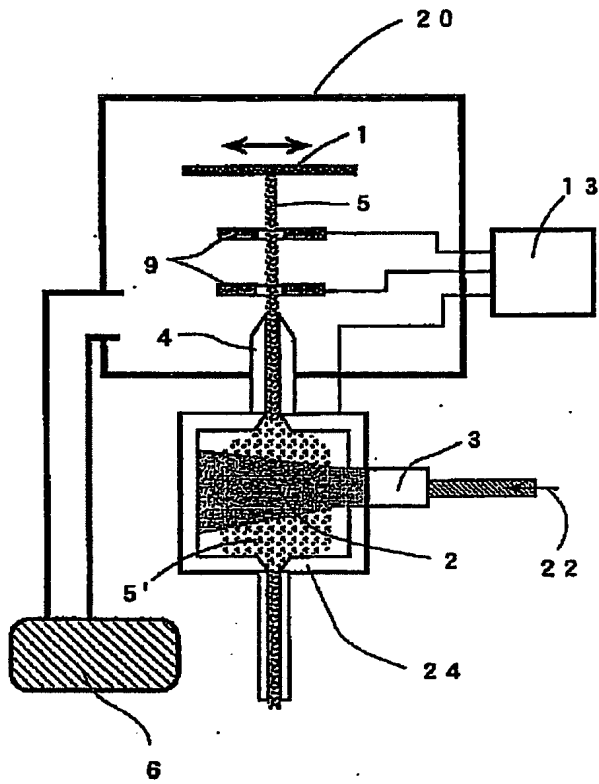
【図4】



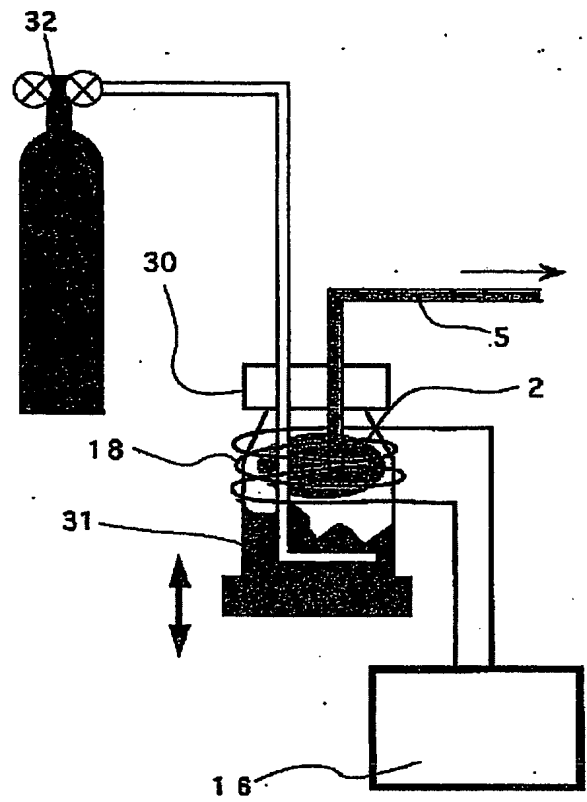
【図11】



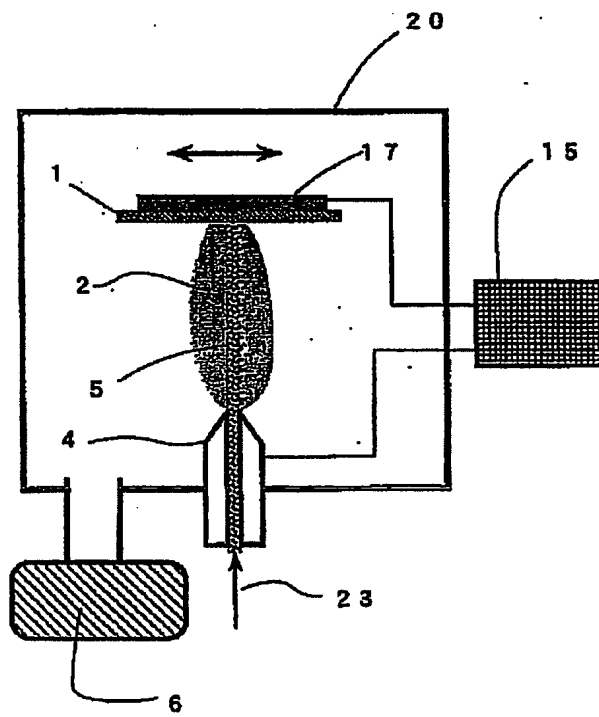
【図3】



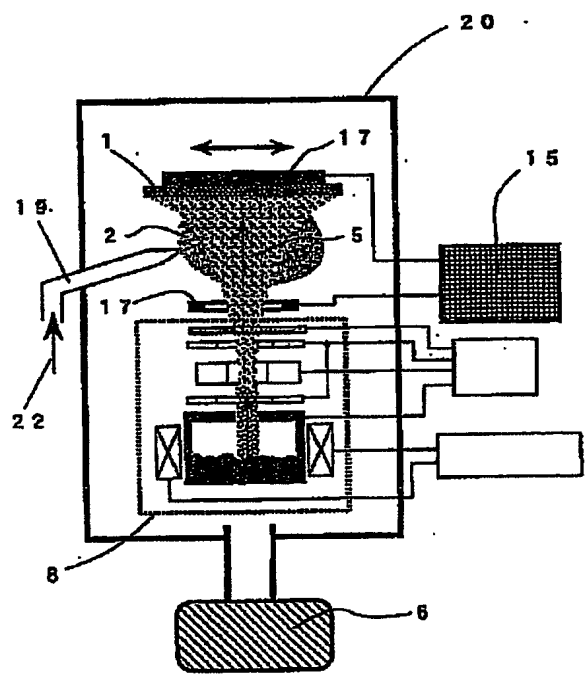
【図5】



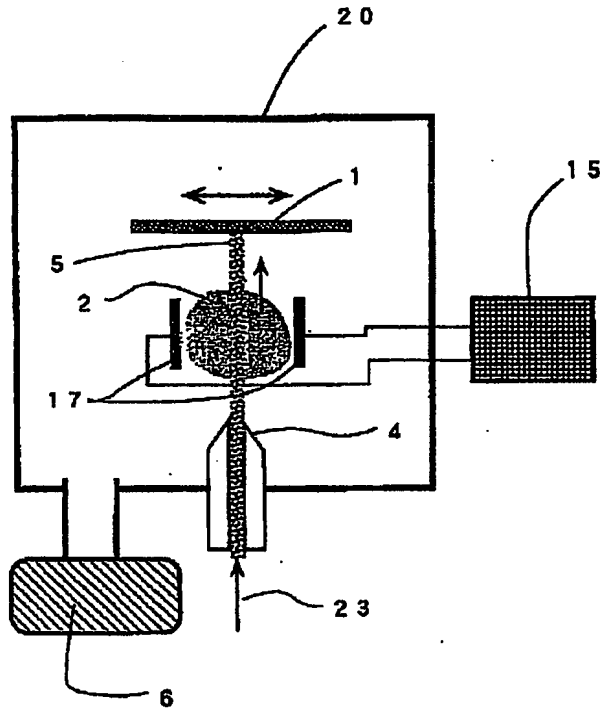
【図6】



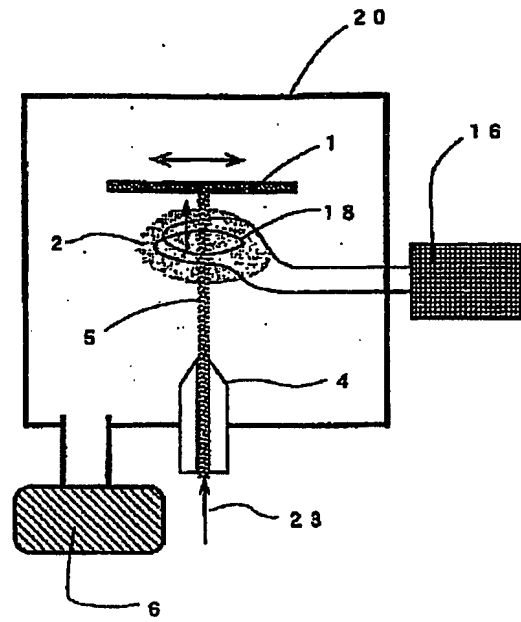
【図7】



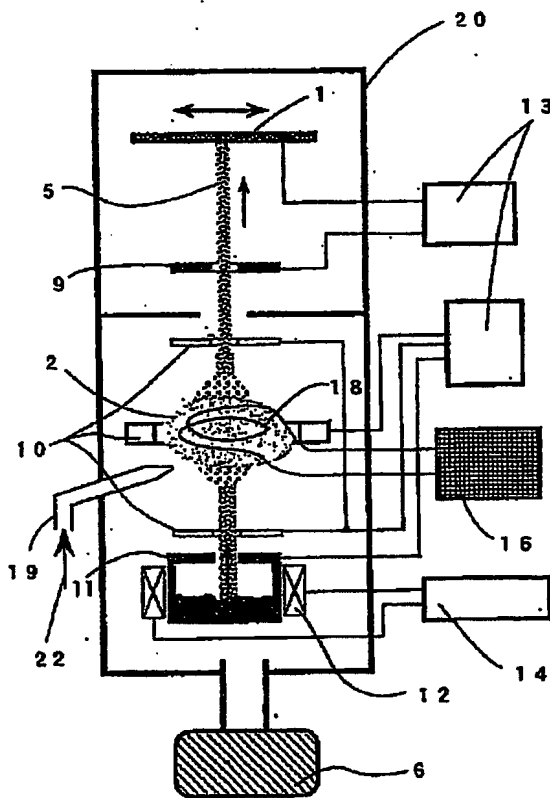
【図8】



【図9】

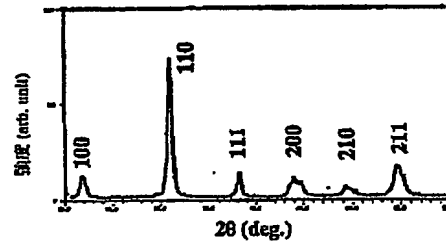


【図10】

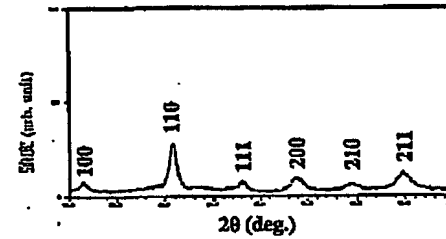


【図12】

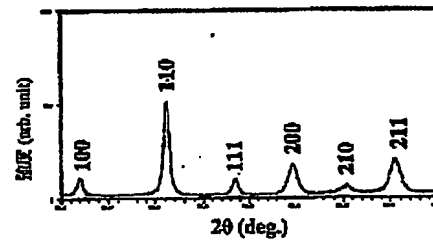
(a) PZTの原料粉



(b) 高エネルギービーム照射なしの PZT膜



(c) 高エネルギービーム照射時の PZT膜





フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>C 2 3 C 14/28  
26/00

識別記号

F I

C 2 3 C 14/28  
26/00

ターマコード (参考)

E